

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-84986

(P 2 0 0 1 - 8 4 9 8 6 A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01M 2/16		H01M 2/16	P 4L047
D04H 1/42		D04H 1/42	R 4L055
1/48		1/48	D 5H021
1/54		1/54	D
D21H 13/26		D21H 13/26	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-265901
 (22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 福積 正芳
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 短絡防止機能が良く電解液の親和性に優れ、電池組立工程時の作業性の良いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ナイロン繊維50～80重量部、熱融着繊維50～20重量部、及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量100部に対してポリビニルアルコールバインダー繊維を5～10重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙したアルカリ蓄電池セパレーター用不織布であって、好ましくは吸液速度が100mm/30分以上、抄紙流れ方向に4kg/50mm荷重かけた時の巾収縮率が6%以下であり、更に好ましくはバブルポイント法により測定された最大細孔径が、25～50μm、保液率が200%以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池セパレーター用不織布。また上記アルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法は、湿式抄造法で抄紙し、乾燥してシートとなし、水流交絡後、コロナ放電処理及びカレンダー処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナイロン繊維 5 0 重量部～8 0 重量部、熱融着繊維 5 0 ～2 0 重量部、及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量 1 0 0 重量部に対してポリビニルアルコールバインダー繊維を 5 ～1 0 重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙したアルカリ蓄電池セパレーター用不織布。

【請求項 2】 前記のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布が、水流交絡後、コロナ放電処理されており、吸液速度が 1 0 0 mm / 3 0 分以上であり、かつ該不織布を抄紙流れ方向に 4 k g / 5 0 mm 荷重かけた時の巾収縮率が 6 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布。

【請求項 3】 バブルポイント法により測定された最大細孔径が、2 5 ～5 0 μm であり、且つ、保液率が 2 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布。

【請求項 4】 ナイロン繊維 5 0 重量部～8 0 重量部、熱融着繊維 5 0 ～2 0 重量部、及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量 1 0 0 重量部に対してポリビニルアルコールバインダー繊維が 5 ～1 0 重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙し、乾燥してシートとなし、水流交絡処理後、コロナ放電処理及びバレンダー処理を行うことを特徴とするアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法。

【請求項 5】 ナイロン繊維 5 0 重量部～8 0 重量部、熱融着繊維 5 0 ～2 0 重量部及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量 1 0 0 重量部に対してポリビニルアルコールバインダー繊維が 5 ～1 0 重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙し、乾燥してシートとなし、水流交絡処理することにより、該シートからポリビニルアルコールバインダー繊維を除去することを特徴とするアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法に関するものであり、短絡防止機能が良く、電解液との親和性に優れ、電池組立工程時の作業性の良いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】アルカリ蓄電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用出来るため、小型軽量化の著しいエレクトロニクス機器に広く使用されている。このようなアルカリ蓄電池の特性は、そのアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の特性にも大きく依存している。

【0 0 0 3】アルカリ蓄電池セパレーター用不織布の一般的な機能としては、以下の条件が必要である。

(1) 正極と負極を物理的に分離できる。

(2) 短絡を防ぐための電氣的絶縁性をもつこと。

(3) 耐電解液性をもつこと。

(4) 耐電気化学的酸化性をもつこと。

(5) 電解液を含んだ状態で低い電気抵抗を示すこと。

(6) 電解液に対して濡れやすく、電解液の保液が大きいこと。

(7) 電池組立工程で耐え得る強度、剛性を持つこと。

(8) 電池にとっての有害物質を出さないこと。

(9) 充電時に陽極より発生する酸素ガス透過性に優れること。

そのため、従来から、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布としては、6 - ナイロン、6, 6 - ナイロンなどのポリアミド繊維、あるいは芯成分がポリプロピレンで、鞘成分がポリエチレンである芯鞘型のポリオレフィン系繊維からなる乾式の不織布が使用されてきた。

【0 0 0 4】しかしながら、乾式法の不織布からなるアルカリ電池セパレーター用不織布は、目付けのバラツキが大きいために、目付けを多くして、熱カレンダーで潰して使用されており、機械的強度が強く、電池加工性に優れる反面、低目付けにできないという問題点がある。その結果、最近の電池の高容量化に伴い、電極活物質を増加させたり、セパレーターの目付けを減少させると共に薄化させる傾向に対処した場合、脱落活物質の移動が起きたり、電解液の保持量が減少する問題が生じる。

【0 0 0 5】これらの問題を解決する手段として、メルトブロー不織布からなるアルカリ蓄電池用セパレーターが提案されている。このメルトブロー不織布は、極細繊維から構成されているため、不織布の細孔径を小さくすることや高い空隙率を得ることができるので、アルカリ蓄電池セパレーターの薄化をある程度行っても、脱落活物質の移動を阻止できると共に電解液の保持量は維持することができる。しかしながら、このメルトブロー不織布からなるアルカリ蓄電池用セパレーターは、溶融防止しながらその両サイドから高速加熱気流を噴射して繊維を細繊維化し、それをスクリーン上に捕集して製造しているために、ある程度以下には低目付けにできないといった問題や通気性が低いと、電極活物質を増加させた場合には、大量に発生する反応ガスを対電極側に透過しきれず、その結果として電池の内圧が上昇し、急速充電が困難となる問題があった。

【0 0 0 6】そこで、上記問題点を解決する手段として、特開平 5 - 1 8 2 6 5 4 号公報には、メルトブロー不織布と短繊維ウェブからなる水流絡合不織布とを熱圧着により積層一体化した電池用セパレーターが提案されている。この電池用セパレーターは、メルトブロー不織布層によって電極活物質の移動を防止すると共に電解液の保液性を改良し、水流絡合不織布層によって強度と通気性と電解液の保持性を改良させたものであるが、この電池用セパレーターを工業的に安定に生産するにはセパレータ全体としての目付けが大きくなり、これを取えて

低目付けとした場合、生産性が著しく低下するため、壘産される段階までには至っていない。

【0007】また、特開平7-26457号公報、特開平8-185848号公報には、1種以上の熱可塑性短繊維と熱融着繊維とが相互に三次元に水流交絡されており、熱処理によって熱融着繊維の一部または全部を溶融した電池セパレーター用不織布とその製造方法が提案されている。しかしながら、湿式抄造において、シートを乾燥する前、つまり湿紙状態でシートに高圧水流処理を施し、乾燥した場合、交絡跡が湿式シート上に残ると共に貫通孔が形成されてしまい、最大細孔径が拡大してしまうため、活物質の移動を完全に防止することが困難になるという欠点があった。また、電池構成段階でセパレーターにテンションがかかった時、巾方向に収縮が起こり、端部の電極が短絡し、また、巻ズレが発生しやすく、電池組立段階で極端に生産効率が低下するという欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような問題を解決しようとするものであり、短絡防止機能が良く電解液の親和性に優れ、電池組立工程時の作業性の良いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者ら鋭意検討の結果、前記目的を達成するために、下記の内容で達成することができた。

(1) ナイロン繊維50～80重量部、熱融着繊維50～20重量部、及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量に対してポリビニルアルコールバインダー繊維が5～10重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙したものからなり、(2) 前記アルカリ蓄電池不織布が、水流交絡後、コロナ放電処理されており、吸液速度が100mm/30分以上であり、かつ該不織布を抄紙流れ方向に4kg/50mm加重かけた時の巾収縮率が6%以下であり、(3) さらに、前記アルカリ蓄電池セパレーター用不織布が、バブルポイント法により測定された最大細孔径が、25～50 μ mであり、かつ保液率が200%以上であることを特徴を有する。(4) また、ナイロン繊維50～80重量部、熱融着繊維50～20重量部、及びナイロン繊維と熱融着繊維の総量に対してポリビニルアルコールバインダー繊維が5～10重量部配合したスラリーを湿式抄造法で抄紙し乾燥してシートとなし、水流交絡処理後、コロナ放電処理及びカレンダー処理を行うアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法であり、(5) 湿式抄造法で抄紙し乾燥したシートを水流交絡処理することにより、該シートからポリビニルアルコールバインダー繊維を除去することを特徴とするアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法である。

【0010】本発明に用いるナイロン繊維は、ポリオレ

フィン系繊維と比較して電解液との親水性という点で有意に用いられ、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン10、ナイロン12を単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。親水性に優れている点でナイロン6繊維を用いることが好ましい。繊維径、繊維長については特に規定はないが、繊維径6～14 μ m、繊維長5～10mmのものが好ましく用いられる。繊維径6mm未満、繊維長5mm未満では、強度、巾収縮が低下する傾向にあり、繊維径14 μ m、繊維長10mmを越えると分散及び抄紙しづらくなる傾向にある。

【0011】本発明に用いる熱融着繊維は、芯鞘型、サイドバイサイド型の複合繊維、あるいは単一成分タイプなどが挙げられるが、巾収縮、耐アルカリ性という点から、芯鞘型熱融着繊維であり、鞘部が溶融し、芯部が溶融しないものが好ましい。熱融着繊維の融点は、湿式抄造におけるドライヤー、水流交絡後のドライヤーで溶融可能であれば良く、75～135℃の融点がより好ましい。具体的な芯鞘熱融着繊維としては、芯成分がポリプロピレンで鞘成分がエチレンビニルアルコール共重合体又は、ポリエチレンのようなものが好ましい。

【0012】本発明に用いるポリビニルアルコールバインダー繊維は、湿式抄造法で抄造する際に、シートを構成する主体となる繊維をつなぎ止め、水流交絡処理でバンドリングが可能なシート強度を与えるために用いられる。このポリビニルアルコールバインダー繊維は、水流交絡処理の工程で水中に容易に溶けだし、繊維間をつなぎつなぎ止める役割が無くなるだけでなく、大部分が溶出するようなものが良い。本発明で用いるポリビニルアルコールバインダー繊維は、溶解温度が50～90℃で、該温度で一旦溶解し、乾燥した後の再溶解温度（潜在溶解温度）が10～40℃であり、ケン化度90～97.5モル%である熱水可溶性ポリビニルアルコールバインダー繊維が好適に用いられる。すなわち、熱水可溶性ポリビニルアルコールバインダー繊維は、溶解温度が高いので、常温の水、すなわち冷水中では溶けないため、白水中に溶出することなく、繊維の状態でシートに残り、主体となる繊維間に散在し、歩留まりが良好である。また、乾燥の熱により溶解し、乾燥した後の溶解温度、すなわち、再溶解温度（潜在溶解温度）が低いため冷水中で容易に溶解するため、水流交絡処理の工程で容易に溶解し、バインダーを溶出させることが可能である。ポリビニルアルコールバインダー繊維の形状については、特に規定はないが、繊維径9～35 μ m、繊維長3～10mmのものが好ましく用いられる。繊維長が3mm未満であるとバインダー効果が低下する傾向にあり、10mmを超えると抄紙しにくくなる傾向にある。

【0013】次に、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布を構成する各繊維の配合について説明する。本発明である繊維配合は、ナイロン繊維が50～80重量部、熱

融着繊維が50~20重量部であり、ナイロン繊維と熱融着繊維の総量100重量部に対してポリビニルアルコールバインダー繊維が5~10重量部をスラリー状にし、湿式抄造法で抄紙したものである。ナイロン繊維が50重量部未満であり、熱融着繊維が50重量部を超える場合、巾収縮、最大細孔径については良いものの、保液率が低下し、電池特性上問題となる。ナイロン繊維が80重量部を超え、熱融着繊維が20重量部未満の場合、保液性は良好であるものの、巾収縮が大きく、正負電極が短絡する傾向にある。また、熱融着繊維の配合量が少ないことにより、シート表面の強度が低く、水流交絡で貫通孔が形成されてしまい最大細孔径が大きくなることにより、活物質の移動を完全に防止することが困難になる。

【0014】ポリビニルアルコールバインダー繊維が、ナイロン繊維と熱融着繊維の総量に対して5重量部未満の場合、バインダー効果が低下し、抄紙しづらくなる。また、10重量部を超えると、ポリビニルアルコールバインダー繊維が水流交絡処理してもアルカリ蓄電池セパレーター用不織布に残留し、電池にした際、ポリビニルアルコール性バインダー繊維が電解液で分解されることにより、自己放電特性が低下し電池特性上問題となる。

【0015】本発明のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布は、水流交絡後、コロナ放電処理されており、吸液速度が100mm/30分以上であり、かつ該不織布を抄紙流れ方向に4kg/50mm荷重かけた時の巾収縮率が6%以下であることが特徴である。吸液速度が100mm/30分未満であると、電解液の浸透拡散が悪く、電池組立時の電解液注入に時間がかかり作業性が悪化する。また、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布を抄紙流れ方向に4kg/50mm荷重かけた時の巾収縮率が6%を超えると、電池組立の際、正極、負極及びセパレーターを渦巻き状に巻く工程で、正極と負極が短絡し、電池特性上致命的な欠陥が発生する可能性がある。

【0016】次に、本発明のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布の製造方法について説明する。ナイロン繊維、熱融着繊維、ポリビニルアルコールバインダー繊維を混合し、0.5~2%の濃度になるように水に分散させスラリーとする。このスラリーを長網式、傾斜型長網式、或いは丸網式の抄紙機で抄紙し、ドライヤーで乾燥させる。ドライヤー温度には規定はないが、熱融着繊維の融点以上で乾燥することが望ましく、熱融着繊維融点未満であると、シートの表面強度が弱くなることで最大細孔径が大きくなる傾向にある。この様にして、45~70g/m²シートを作成する。

【0017】次に、湿式抄造で得られたシートに水流交絡を行う。本発明では、水流交絡装置のインジェクター内部に付設された水流導入口よりも噴射口の広い形状を有する柱状水流ジェットを用いて、水流交絡処理することが好ましい。上記柱状水流ジェットノズルを用いる

と、同じ水圧で噴射される水量が少なく、また、水流の散水化を防ぐことができるので、シートを効率よく交絡できる。その結果、湿式抄造法で得られたシートを乱さずに交絡跡の凹凸、細孔径の適性な交絡シートを作成できる。柱状水流ジェットノズルピッチは、0.3~1.0mmの範囲であり、ノズル径は150μm以下が、細孔径を小さくできる点から好ましく、100μm以下がさらに好ましい。上記水流交絡は、湿式抄紙で得られたシートの片面を処理する方法でも良いが、より好ましくは両面処理する方が好ましい。また、水流交絡処理を行う際の水温は、ポリビニルアルコールバインダー繊維の再溶解温度（潜在溶解温度）より3℃以上であることが好ましい。水流交絡処理は、繊維を交絡させるだけではなく、本発明で使用するポリビニルアルコールバインダー繊維をシートから取り除く効果がある。再溶解温度より低いと、ポリビニルアルコールバインダー繊維を除去するために、水流交絡処理時間を長くせねばならない欠点がある他、一部が残留し、完全に除去できない。効果的に水流交絡処理を施し、ポリビニルアルコールバインダー繊維を除去するためには、水温が再溶解温度より3℃以上であることが好ましい。また、処理回数、水圧も目的に応じて最適条件を選択すれば良く、シートの坪量に応じて実施すれば良い。この水流交絡処理をすることにより、シートを構成する繊維が交絡し、最適な最大細孔径を得ることができる。

【0018】次に、このようにして得られた交絡シートに、コロナ放電処理を行う。このコロナ放電処理は、高電圧発生機に接続した電極とポリエステルフィルム、ハイパロン、シリコンなど誘電体でカバーした金属ロール間に、適度の間隔を設け、高周波で数千~数万Vの電圧をかけ、高圧コロナを発生させ、この間隔に生成したオゾン、あるいは原子状態酸素を反応させて、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ペルオキシド基を生成させるものであり、この親水基が交絡シートの電解液との親和性の向上に寄与している。また、このコロナ放電処理を行う際、交絡シートに0.2~1.0mm大のコロナピンホールが生じることがある。このコロナピンホールが生じるかどうかの目安としては、水流交絡後の交絡シートの最大細孔径が60μmより大きい場合、コロナピンホールが生じる可能性が極めて高い。尚、このコロナ放電処理を行った後、ノニオン系の界面活性剤などの濡れ剤で塗布或いは含浸処理しても良いが、本発明では、コロナ放電処理することにより、界面活性剤の含浸処理に頼ることなく、安価な方法で電解液の吸液性、保液性を付与できるようにしたものである。以上、このコロナ放電処理を行うことにより、高い吸液性、保液率を得ることができる。

【0019】最後に、コロナ放電処理を行ったシートは、カレンダー処理を行い厚み調整をするが、コロナ放電処理とカレンダー処理の順序を逆にしても特に問題は

ない。つまり、交絡シートをより深部までコロナ放電処理をしやすい点では、コロナ放電処理後にカレンダー処理を行った方が好ましく、交絡シートを平滑にしてコロナピンホールが発生を防ぐ点では、カレンダー処理後、コロナ放電処理をした方が好ましい。しかし、本発明は湿式抄造し乾燥後、水流交絡処理の工程を経ているので、コロナピンホールが生じる心配がないほど平滑でかつ最大細孔径が小さいので、吸液性と保液性の点からより深部までコロナ放電処理をしやすい前者の方がより好ましい。

【0020】カレンダー処理で使用されるロール材質としては、ゴム-ゴム、スチール-スチール、スチール-ゴム、コットン-スチール、コットン-コットンの組み合わせのものが使用できる。厚み調整の作業性及びカレンダー処理後の面質の点からコットン-スチールが好ましい。また、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布として好適に使用しうるためには、厚みをマイクロメーターで測定して200μm以下とすることが望ましい。

【0021】さらに、本発明のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布は、バブルポイント法により測定された最大細孔径が、25~50μmであり、かつ、保液率が200%以上であることが特徴である。最大細孔径が25μm未満であると、ガス透過性が悪化することにより、電池内圧がアップすることで充放電寿命が低下する。また、最大細孔径が50μmを超えると、活物質の移動を完全に阻止することができず、電池寿命を低下させる傾向にある。また、保液率が200%未満であると、充放電を繰り返すことで、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布が電極膨潤することにより圧縮され、電解液がアルカリ蓄電池セパレーター用不織布内部から押し出されるいわゆるドライアウトするため電池寿命が低下する。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における、部はすべて重量によるものである。

【0023】なお、実施例及び比較例における物性値は次ぎの方法により求められるものである。

〈吸液速度〉吸液速度は、試料の抄紙流れ方向から、2.5cm×18cmの試料片を3枚採取する。次に、試験片を20±2℃における比重1.3(20℃)の苛性カリ(KOH)溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒を設置し、各試料を水平棒に下端を揃えてピンで止めて垂れ下げ、水平棒を降下して各試料片の下端が5mmだけ液中に漬かった状態となし、30分後に毛細管現象によりKOH溶液が上昇した高さである。

【0024】〈巾収縮率〉巾収縮率は、試料を巾50mm、長さ150mmに裁断し、テンシロン測定機(オリエンテック社製、HTM-100)を用い、スパン間隔60mmで試料を取り付ける。取り付けた試験片の中心

部に印を付け、その部分の試験片の巾L(mm)をスケールで測定する。その後、4kg加重かけた状態で印をつけた部分の試験片の巾L1(mm)を測定し、次式により、巾収縮率(%)を算出したものである。

$$\text{巾収縮率}(\%) = (L - L1) / L \times 100$$

【0025】〈最大細孔径〉最大細孔径は、ASTM-F-316記載のバブルポイント法により測定したものである。

【0026】〈保液率〉保液率は、各試料から10cm×10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平行状態となした時の重量W(mg)を測定する。次に、20±2℃における比重1.3(20℃)の苛性カリ(KOH)溶液を入れた水槽に試験片を広げて浸し、1時間以上放置し液中から取り出して試験片の一つの角をクリップして吊り下げ、10分後に重量W1(mg)を測定し、次式により、保液率(%)を算出したものである。

$$\text{保液率}(\%) = (W1 - W) / W \times 100$$

【0027】電池の作成

20 正極及び負極に、それぞれ公知の帯状の焼結式水酸化ニッケル電極及び焼結式カドミウム電極を1枚ずつ用い、これらの電極の間に下記の実施例、比較例のアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を介在させて、該セパレーター用不織布を引っ張りながら巻回した。そして、これを円筒型の金属ケースに収納し、比重1.30の水酸化カリウムを主体とするアルカリ電解液を注入し、安全弁付きの電池蓋を取り付けて、公称容量が0.7Ahの密閉式ニッケルカドミウム電池を作成した。電池特性は、下記に示す方法により、評価した。

30 【0028】〈自己放電特性〉作成した電池を完全充電し、45度で1ヶ月保存したときの自己放電を調べた。

◎：残存容量(100%-自己放電量%)が85%

○：65~84%

×：64%

実用可能レベルは○以上であり、◎は著しく改良されたレベルである。

【0029】〈電池組立作業性〉上記電池組立作業に際し、電池を作成できる構成機の最大スピードを評価した。

40 ◎：25m/min以上

○：20~25m/min

×：20m/min以下

20m/min以下では作業性は不可である。

【0030】〈リーク不良〉作成した電池の正極と負極間の抵抗を測定し、500kΩ以下のものをリーク不良とし、電池を作成した個数に対してリーク不良起こした割合を%で表した。

◎：1%以下

○：2~3%

50 ×：3%を超えた場合

○は実用可能レベル、◎は著しく改良されたレベルである。

【0031】〈電池内圧〉作成した電池を、25℃において1時間率の電流で1.2時間充電し、1時間率の電流で端子電圧が1.0Vになるまで放電するという充放電を50サイクル繰り返し、充電末期の内部圧力上昇(kg)を測定した。

◎: 2.4kg以下

○: 2.5~5.0kg

×: 5.1kg以上

○は実用可能レベル、◎は著しく改良されたレベルである。

【0032】〈液がれ〉充放電サイクル前の電池を分解し、セパレーターの電解液保持量V1を測定する。300回の充放電サイクルを行った電池を分解して、セパレーターの電解液保持量V2を測定する。セパレーターの液がれ指標として、 $V2/V1 \times 100$ を求めた。

◎: 85%以上

○: 70~84%

×: 69%以下

69%以下の場合、電池の容量低下が発生し、実用性がない。

【0033】実施例1

繊維径7.8 μ m、繊維長5mmのナイロン繊維（以下繊維Aと言う）を50部、ポリプロピレンが芯成分で、エチレンビニルアルコール共重合体が鞘成分で、芯鞘の容積比が50:50の繊維径17 μ m、繊維長10mmの熱融着繊維（以下繊維Bと言う）を50部、繊維径9.6mm、繊維長3mmのポリビニルアルコールバインダー繊維（以下バインダー繊維と言う）を5部水で分散し、濃度1%スラリーとし、円網式抄紙機にて抄紙し、ドライヤー温度120℃で乾燥させ、60g/m²のシートを作成した。そして、このシートを100メッシュのステンレスワイヤーである多孔質支持体上に搬送し、処理速度15m/minで35℃の高圧柱状水流により水流交絡処理を行った。インジェクターは2台を用い、ノズルピッチは0.6mm、ノズル径が100 μ mの柱状水流ジェットノズルを使用し、水圧は130kg/cm²でシートの片面を交絡し、次に裏面を交絡し乾燥させた。次に、この様にして得られたシートの両面に流れ方向の厚さ20mmの電極、誘電体ハイパロン3.2mmを被覆したアースロールを用い、片面当たりの総エネルギーが17.5kw分/m²でコロナ放電処理を施した。最後に常温でカレンダー処理を行って、直径6.3mmのマикроメーターで測定して厚さを150 μ mとし、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表1に示す。

【0034】実施例2~3

実施例1で使用した繊維A、繊維B、バインダー繊維を

表1で示した配合率とした以外は、実施例1と同様に行いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表1に示す。

【0035】実施例4

実施例1で使用した繊維A、繊維B、バインダー繊維を表1で示した配合率とし、水流交絡処理の水圧を150kg/cm²、コロナ放電処理の総エネルギーを12.5kw分/m²で処理した以外は実施例1と同様に行いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表1に示す。

【0036】実施例5

実施例1で使用した繊維A、繊維B、バインダー繊維を表1で示した配合率とし、水流交絡処理の水圧を150kg/cm²にした以外は実施例1と同様に行いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表1に示す。

【0037】実施例6

実施例1で使用した繊維A、繊維B、バインダー繊維を表1で示した配合率とし、水流交絡処理の水圧を80kg/cm²にした以外は実施例1と同様に行いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表1に示す。

【0038】比較例1~3

実施例1で使用した繊維A、繊維B、バインダー繊維を表2で示した配合率とした以外は、実施例1と同様に行いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を得た。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表2に示す。

【0039】比較例4

実施例1で使用した繊維Aを70部、繊維Bを30部、バインダー繊維を3部を水で分散、濃度1%スラリーとし、円網式抄紙機で抄紙したが、繊維間結合が弱くシートを得ることが出来なかった。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表2に示す。

【0040】比較例5

12.7 μ mのナイロン繊維50部と16.4 μ mのナイロン繊維50部をカードー法により坪量60g/m²の不織布を作製し、熱ロールで厚み150 μ mにして、アルカリ蓄電池セパレーター用不織布とした。得られたアルカリ蓄電池セパレーター用不織布を上記試験法により評価し、結果を表2に示す。

【0041】上記の実施例1~3、比較例1~5の結果を表1、2に示す。比較例1は、実施例と比較しナイロン繊維が少ないことにより、巾収縮率は良好ではあるが、吸液速度が悪いことにより電池組立時の作業性が悪

化し、更に最大細孔径が小さく、保液率が低いことにより、電池にした際のガス透過性悪くなることにより内圧が高くなる傾向にあり、また液がれと言う点で劣る。比較例2は熱融着繊維が少ないことにより、巾収縮率が大きく、最大細孔径が大きいことから、電池組立作業性、リーク不良と言う点で劣る。比較例3は、ポリビニルアルコールバインダー繊維が多いことにより自己放電特性が悪化し、電池特性上問題となる。比較例4では、ポリビニルアルコールバインダー繊維が少ないため、繊維間結合が弱く抄造することができなくなった。比較例5の乾式抄造法で得たアルカリ蓄電池セパレーター用不織布については、吸液速度が悪いことにより電池組立作業性が悪化し、更に巾収縮率が大きいことから、リーク不良が発生し電池特性上問題となる。

【0042】実施例4～6の結果を表1に示す。実施例1～6はいずれも電池特性上問題ないレベルにはあるが、実施例1と実施例4と比較して、実施例1は、請求項2及び3の範囲内にあるが、実施例4は、請求項3は

範囲内ではあるが、請求項2の吸液速度が100mm/30分以上であり、巾収縮率が6.0%以下の範囲外である。ことから、電池組立作業性、リーク不良という点で実施例1は更に改良されたレベルにある。実施例2と実施例5を比較して、実施例2は、請求項2及び3の範囲内にあり、が、実施例5は請求項2の範囲外であり、さらに請求項3の保液率は200%以上にはあるが、最大細孔径25～50μmの範囲外となっている。このことから、実施例2は電池組立作業性、リーク不良、自己放電という点で更に改良されたレベルにある。また、実施例3と実施例6を比較して、実施例3は請求項2及び3の範囲内にあるが、実施例6は請求項2の範囲内にはあるが、請求項3の最大細孔径が25～50μmの範囲外であり、保液率200%以下であることから、実施例3は、電池内圧、液がれの点で更に改良されたレベルにある。

【0043】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ナイロン繊維	部	50	80	70	50	80	70
熱融着繊維	部	50	20	30	50	20	30
バインダー繊維	部	5	10	7	5	10	7
坪量	g/m ²	60.2	60.5	59.8	60.8	60.8	58.9
厚み	μm	151	153	149	153	149	151
吸液速度	mm/30分	130	110	122	90	98	102
巾収縮率	%	1.4	5.5	3.5	6.5	7.0	3.1
最大細孔径	μm	27	48	37	48	55	22
保液率	%	220	320	302	250	380	190
自己放電		◎	◎	◎	◎	○	◎
電池組立作業性		◎	◎	◎	○	○	◎
リーク不良		◎	◎	◎	○	○	◎
電池内圧		◎	◎	◎	◎	◎	○
液がれ		◎	◎	◎	◎	◎	○

【0044】

【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
ナイロン繊維	部	40	90	70	70	100
熱融着繊維	部	60	10	30	30	—
バインダー繊維	部	7	7	12	3	—
坪量	g/m ²	60.5	60.6	59.6	—	60.0
厚み	μm	153	152	148	—	148
吸液速度	mm/30分	82	107	122	—	22
巾収縮率	%	1.0	10.0	1.8	—	7.5
最大細孔径	μm	20	59	39	—	52
保液率	%	120	372	312	—	200
自己放電		◎	×	×	—	○
電池組立作業性		×	×	◎	—	×
リーク不良		○	×	◎	—	×
電池内圧		×	○	◎	—	○
液がれ		×	◎	◎	—	○

【0045】

【発明の効果】本発明により、従来のもと比較して、短絡防止機能が良く電解液の親和性に優れ、電池組立時の

作業性が良いアルカリ蓄電池セパレーター用不織布及びその製造方法を提供することが可能となった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4L047 AA16 AA23 AA28 AB02 BA04
BA09 BA21 BB03 CB07 CB10
CC12
4L055 AF17 AF21 AF35 AF47 BE02
BE20 EA04 EA09 EA10 EA18
FA11 FA30 GA39 GA50
5H021 BB05 BB07 BB08 BB13 BB15
CC01 CC02 EE05 EE07 EE23
EE32 HH01 HH03 HH06 HH09
HH10